

PAT-NO: JP408183944A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08183944 A
TITLE: PRIMER COMPOSITION
PUBN-DATE: July 16, 1996

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
KOZAI, TOSHIYUKI
KIMURA, TSUNEO
INOUE, YOSHIO

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP06339459

APPL-DATE: December 28, 1994

INT-CL (IPC): C09J183/08, C09D183/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composition capable of firmly adhere a room temperature- condensing and curing type silicone rubber even to, e.g. a coating face of an acrylic resin-based coating for improving weathering resistance of aluminum building material, especially to an electrodepositing face of the coating.

CONSTITUTION: This primer composition contains (A) a sulfur-containing alkoxy silane compound having at least one sulfur atom in a molecule and at least two alkoxy groups bonded to silicon atoms, (B) an organopolysiloxane expressed by an average composition formula: $(R<SP>1</SP>)<SB>a</SB>SiO<SB>(4-a)/2</SB>$ ($R<SP>1</SP>$ is a same or different

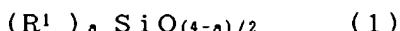
non-substituted or substituted monofunctional hydrocarbon group, (a) is 0.4-1.8) and has at least a triorganosiloxy unit and a $\text{SiO}_{2-}^{\text{SB}}$ unit in a molecule, (C) an alkoxytitanium or its partially hydrolyzed substance and (D) an organic solvent.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 1分子内に少なくとも1個の硫黄原子を有し、かつケイ素原子に結合したアルコキシ基を少なくとも2個有する含硫黄アルコキシシラン化合物、(B) 下記平均組成式(1) :



(式中、 R^1 は同一又は異なる非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 a は0.4~1.8の数である)で示され、1分子中に少なくともトリオルガノシロキシ単位及び SiO_2 単位を有するオルガノポリシロキサン、(C) アルコキシチタン又はその部分加水分解物、並びに(D) 有機溶媒を含有するプライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、室温縮合硬化型シリコーンゴム用のプライマーとして有用なプライマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、耐紫外線性等に優れ、かつ一般的に優れた電気的性質を有するところから、建築用シーリング材、工業用接着シール材、電気絶縁材、ポッティング材として広く用いられている。これらに用いられるシリコーンゴムの中でも、縮合反応により室温で硬化する、いわゆる室温縮合硬化型シリコーンゴムは、それ自体で各種被着体への接着性を示さないため、或いは、上記の用途から要請される永続的な接着性が不十分なため、あらかじめ被着体にプライマーを施すことが必要となる。

【0003】従来、室温縮合硬化型シリコーンゴム用のプライマーとしては、いわゆるシランカップリング剤及びこれらの反応生成物、ポリイソシアナート類と塩化ゴムの混合物、ポリエステル樹脂とアクリル樹脂との混合物、フェニル基含有シロキサンとアルキルシリケートとクロロシランとの混合物等が知られている。

【0004】ところで、この室温縮合硬化型シリコーンゴムは、近年、建築用の外壁表面等にも施されている、アクリル樹脂系塗料のスプレー、或いは電着等による塗装面に対しては良好な接着性を示さない。しかも、上述の公知のいずれのプライマーを用いても接着性を改善することができないという問題がある。

【0005】そこで、アクリル樹脂系塗料の塗装面に対する接着性を向上させることを目的として、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、メルカプト基を有する有機ケイ素化合物、ケイ素原子に結合した水酸基もしくはアルコキシ基を分子中に少なくとも1個有するトリオルガノシロキサン、及び有機チタン化合物を含有するプライマ

2

ー組成物が提案されている(特開平6-128553号公報)。しかし、このプライマー組成物であっても、最近の、アルミ建材の耐候性向上を目的に開発されたアクリル樹脂系塗料の塗装面、特にこの塗料を金属表面に電着塗装したものに対しては接着力が不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルミ建材の耐候性向上用のアクリル樹脂系塗料の塗装面、特にこの塗料の電着塗装面に対しても、室温縮合硬化型シリコーンゴムを有效地に接着させることができるプライマー組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 1分子内に少なくとも1個の硫黄原子を有し、かつケイ素原子に結合したアルコキシ基を少なくとも2個有する含硫黄アルコキシシラン化合物、(B) 下記平均組成式(1) :



(式中、 R^1 は同一又は異なる非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 a は0.4~1.8の数である)で示され、1分子中に少なくともトリオルガノシロキシ単位及び SiO_2 単位を有するオルガノポリシロキサン、(C) アルコキシチタン又はその部分加水分解物、並びに(D) 有機溶媒を含有するプライマー組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物

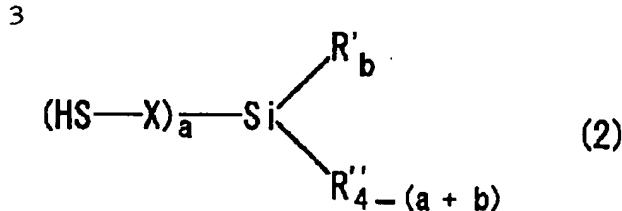
本発明に用いる(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物は、1分子内に少なくとも1個の硫黄原子を有し、かつケイ素原子に結合したアルコキシ基を少なくとも2個有する。(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物は、本発明の組成物のアクリル樹脂系塗料の塗装面に対する接着性を向上させる成分として使用される。(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物が、アクリル樹脂系塗料に対する接着性を向上させるのは、含硫黄アルコキシシラン化合物の硫黄原子の電子と、塗料中のアクリル樹脂のカルボニル基の炭素の電子とが相互作用を起こすためと考えられる。

【0009】本発明に用いる(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物に含まれる硫黄の存在形態は、特に制限されず、例えば、メルカプト基、ジスルフィド基、トリスルフィド基、テトラスルフィド基等が挙げられる。

【0010】(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、下記一般式(2) :

【0011】

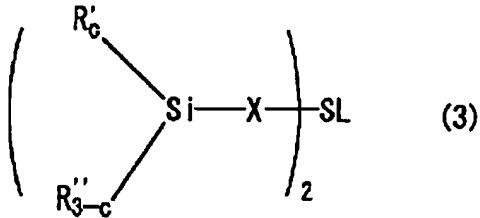
【化1】



【0012】(式中、Xはアルキレン基、好ましくは炭素原子数3~7のアルキレン基であり、R'はアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、R"はメチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基又はフェニル基等のアリール基であり、aは1~3の整数、bは1~3の整数、かつa+bは2~4である)で示される含硫黄アルコキシラン化合物、下記一般式(3)：

{0013}

【化2】



【0014】(式中、cは1～3の整数であり、Lは2～4の整数であり、X、R'及びR"は前記と同義である)で示される含硫黄アルコキシラン化合物等が挙げられる。

【0015】前記一般式(2)で示される含硫黄アルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 α -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 β -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0016】前記一般式(3)で示される含硫黄アルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド等が挙げられる。

【0017】本発明のプライマー組成物に含まれる
(A) 成分の含硫黄アルコキシシラン化合物の割合は、
0.5～30重量%が好ましく、さらに好ましくは、1
～7重量%である。

【0018】(B) 成分のオルガノポリシロキサン
 本発明に用いる (B) 成分のオルガノポリシロキサン
 は、前記平均組成式 (1) で示される。式 (1) の R¹
 で表される非置換もしくは置換の一価炭化水素基として
 は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクタ
 デシル基等のアルキル基；シクロヘキシリ基等のシクロ*50

* アルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；及びこれらの基の水素

10 原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換した基、例えばクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノメチル基などが挙げられる。中で好ましいものは、アルキル基（特にメチル基）及びフェニル基である。

【0019】本発明に用いる(B)成分のオルガノポリシロキサンは、1分子中に次式：

R¹ 3 SiO_{1/2}

(式中、R¹ は、前記と同義である) で示されるトリオルガノシロキシ単位及び SiO₂ 単位の各々を少なくとも 1 個含有していることが必要である。

【0020】本発明に用いる(B)成分のオルガノポリシロキサンの具体例としては、例えば、 SiO_2 単位に対するトリオルガノシロキシ単位が、0.6～1.2程度のオルガノポリシロキサン樹脂等が挙げられる。

【0021】本発明のプライマー組成物に含まれる
(B)成分のオルガノポリシロキサンの割合は、0.5
～30重量%が好ましく、さらに好ましくは、1～10
重量%である。

【0022】(C) 成分のアルコキシチタン又はその部分加水分解物

本発明に用いる(C)成分のアルコキシチタン又はその部分加水分解物は、例えば、アクリル樹脂系塗料の塗装面に、本発明のプライマー組成物からなるプライマー層を介し、室温縮合硬化型シリコーンゴムを塗布し、硬化させるとときに、室温縮合硬化型シリコーンゴムとプライマー層とを有効に接着固定するように作用する。(C)成分のアルコキシチタン又はその部分加水分解物が、このように作用するのは、該(C)成分が、室温縮合硬化型シリコーンゴムの縮合触媒として作用するため、室温縮合硬化型シリコーンゴムが前記プライマー層中に取り

40 縮合硬化型シリコーンゴムが前記プライマー層中に取り込まれて硬化し、強固に接着するためと考えられる。

【0023】本發

タンとしては、例えば下記一般式：
 $Ti(OR^2)_4$
 (式中、 R^2 は、同一でも異なっていてもよく、アルキル基である) で示されるテトラアルコキシチタンが挙げられる。

【0024】前記R²で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクタデシル基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数4以下の低

級アルキル基である。(C)成分のアルコキシチタンとして、特に好適なものは、テトラアルコキシチタンであり、例えば、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタンである。これらのアルコキシチタンは、1種単独で、或いは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0025】本発明に用いる(C)成分のアルコキシチタンの部分加水分解物としては、例えば、テトライソプロポキシチタンの部分加水分解物、テトラブトキシチタンの部分加水分解物等が挙げられる。これらのアルコキシチタンの部分加水分解物は、1種単独で、或いは2種以上を組み合わせて用いることができ、また、1種又は2種以上の前記アルコキシチタンと組み合わせて用いることができる。

【0026】本発明のプライマー組成物に含まれる(C)成分のアルコキシチタン又はその部分加水分解物の割合は、1~30重量%が好ましく、さらに好ましくは、2~15重量%である。

【0027】(D)成分の有機溶媒

本発明に用いる(D)の有機溶媒としては、プライマー組成物中の各成分を任意の割合で溶解し、同時に揮発性を有する物であれば特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、リグロイン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ジオキサン等が挙げられ、これらは、1種単独で、或いは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0028】本発明のプライマー組成物に含まれる(D)成分の有機溶媒の割合は、10~98重量%が好ましく、さらに好ましくは、50~80重量%である。

【0029】プライマー組成物

本発明のプライマー組成物は、前記(A)~(D)の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができるが、これらの成分以外にも、本発明の目的を損なわない範囲において、各種のシランカップリング剤、ワニス等を配合することができる。

【0030】本発明のプライマー組成物は、アクリル電着塗装等が行われた被着体の表面に、室温縮合硬化型シリコーンゴムを接着させる場合におけるプライマーとしてきわめて有用である。例えば、種々の処理がされたアクリル樹脂系塗料の塗膜が形成されている面に、本発明の組成物を塗布し、乾燥してプライマー塗膜を形成し、この上に所要の室温縮合硬化型シリコーンゴム組成物を塗布し、硬化させることにより、該シリコーンゴムの硬化物は強固に被着体に接着固定される。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1~6、比較例1~3)下記(A)~(D)成分を、表1又は表2に示す处方に従って均一に混合し、プライマー組成物をそれぞれ調製した。

【0032】(A)成分

- ① ヤーメルカブトプロピルトリメトキシシラン、又は
- ② ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

【0033】(B)成分

前記一般式(1)において、R¹がメチル基であり、aが0.9のオルガノポリシロキサンであって、該オルガノポリシロキサン100g中の、トリオルガノシロキシ単位が0.85モル、SiO₂単位が1.0モルのオルガノポリシロキサン

【0034】(C)成分

- ① テトラエトキシチタン又は
- ② テトライソプロポキシチタン

【0035】(D)成分

- ① ヘキサン、及び/又は
- ② トルエン

【0036】次いで、アクリル樹脂電着塗装アルミ板(不二サッシ社製、塗料:アルミ板耐候性向上用塗料、関西ペイント社製、エレクロンAG300)を被着体とし、この表面をトルエンで洗浄した後、これに前記プライマー組成物をはけ塗りにより薄く塗布し、乾燥させてプライマー塗膜を形成した。このようにプライマー塗膜を形成した2枚のアルミ板で、N,N-ジエチルヒドロキシアミンを放出する縮合型の室温硬化性シリコーン樹脂組成物(信越化学工業株式会社製:シーラントニューチ0)を挟持し、室温で放置して硬化させた。14日後

に該樹脂組成物の硬化物からなるゴム質部分と金属板との接着性を下記の凝集破壊率測定で評価した。結果を表3及び4に示す。

【0037】凝集破壊率〔CF: (%)〕

室温硬化性シリコーン樹脂組成物を挟持した2枚のアルミ板を相対する方向へ引き離し、ゴム質部分で破断が起きた面積(凝集破壊面積)と、ゴム質部分とアルミ板との界面で破断が起きた面積(界面破壊面積)とを測定し、下記式で示される凝集破壊率(%)を算出した。

$$\text{凝集破壊率(%)} = 100 \cdot \frac{\text{凝集破壊面積}}{(\text{界面破壊面積} + \text{凝集破壊面積})}$$

【0038】そして、表中、凝集破壊率100%をゴム質破壊100%と、凝集破壊率0%を界面破壊100%と記載した。

【0039】表3及び4から明らかなように、実施例1~6で得られたプライマー組成物を用いた場合には、いずれも破壊が100%ゴム質部分で起きたのに対し、比較例1~4で得られたものを用いた場合には、いずれも破壊がゴム質部分と金属板との界面で起きた。

【0040】

【表1】

プライマー組成 単位(g)	実施例					
	1	2	3	4	5	6
HS(CH ₃) ₃ Si(OMe) ₃	2.5	2.5	2.5	0	0	0
S ₄ [(CH ₃) ₃ Si(OEt) ₃] ₂	0	0	0	2.5	2.5	2.5
オルガノポリシロキサン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ti(OEt) ₄	0	2.5	0	0	2.5	0
Ti(iPr) ₄	2.5	0	2.5	2.5	0	2.5
ヘキサン	100	0	50	100	0	50
トルエン	0	100	50	0	100	50

(表中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基である)

【0041】

* * 【表2】

プライマー組成 単位(g)	比較例		
	1	2	3
HS(CH ₃) ₃ Si(OMe) ₃	0	2.5	0
S ₄ [(CH ₃) ₃ Si(OEt) ₃] ₂	0	0	2.5
オルガノポリシロキサン樹脂	2.5	2.5	0
Ti(OEt) ₄	0	0	0
Ti(iPr) ₄	2.5	0	2.5
ヘキサン	100	0	0
トルエン	0	100	100

(表中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基である)

【0042】

※30※【表3】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ゴム質破壊	100%	100%	100%	100%	100%	100%
界面破壊	—	—	—	—	—	—

【0043】

【表4】

40★

★

	比較例		
	1	2	3
ゴム質破壊	—	—	—
界面破壊	100%	100%	100%

【0044】

50 【発明の効果】本発明によると、例えば、アルミ建材の

耐候性向上用のアクリル樹脂系塗料の塗装面、特にこの
塗料の電着塗装面に対しても、室温総合硬化型シリコー

ンゴムを強固に接着することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 凱夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内